

一种具有聚集诱导发光性能的 Zn^{2+} 荧光探针的设计合成

张继东^{*,a} 颜婉琳^a 胡文强^a 郭典^a
 张大龙^a 权校昕^a 卜贤盼^b 陈思宇^a

(^a安康学院化学化工学院 陕西省富硒食品质量监督检验中心 陕西安康 725000)

(^b中国富硒产业研究院 农业农村部富硒产品开发与质量控制重点实验室 陕西安康 725000)

摘要 以四苯乙烯为荧光基团, 5-叔丁基-2-羟基苯作为识别基团, 构建了一种新型的聚集诱导发光(AIE)效应 Zn^{2+} 荧光探针 **L**. 探针结构通过 NMR 和 ESI-MS 表征, 其荧光性能通过 UV-vis 和荧光光谱研究. 在乙醇/磷酸盐(PBS) ($V:V=7:3$, $\text{pH}=7.4$) 溶液中, 探针对 Zn^{2+} 表现出高灵敏度和选择性, 其检测限低至 $34.1 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 在 $0\sim 3.0\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内, 探针对 Zn^{2+} 表现出良好的线性关系. 在自然光和紫外灯下用肉眼观察到明显颜色变化, 可以实现 Zn^{2+} 可视化检测. 通过 Job's plot, ESI-MS 和密度泛函理论(DFT)理论计算对识别机理进行了研究. 报道的新型探针可作为分析测定 Zn^{2+} 的一种便捷工具.

关键词 四苯乙烯; 聚集诱导发光; 荧光探针; 锌离子

Design and Synthesis of a Zn^{2+} Fluorescent Probe Based on Aggregation Induced Luminescence Properties

Zhang, Jidong^{*,a} Yan, Wanlin^a Hu, Wenqiang^a Guo, Dian^a Zhang, Dalong^a
 Quan, Xiaoxin^a Bu, Xianpan^b Chen, Siyu^a

(^a Quality Supervision and Inspection Centre of Se-Enriched Food of Shaanxi Province, School of Chemistry & Chemical Engineering, Ankang University, Ankang, Shaanxi 725000)

(^b Key Laboratory of Se-Enriched Products Development and Quality Control of Ministry of Agriculture, Se-Enriched Products Research Institute of China, Ankang, Shaanxi 725000)

Abstract In this paper, a novel aggregation-induced emission (AIE) effect Zn^{2+} fluorescent probe **L** was constructed with aggregation-induced emission (AIE), tetraphenylethylene as the fluorescent group and 5-*tert*-butyl-2-hydroxybenzene as the recognition group. The structure of probe **L** was characterized by NMR and ESI-MS, and its fluorescence properties was studied by UV-vis and fluorescence spectroscopy. In ethanol/phosphate (PBS) ($V:V=7:3$, $\text{pH}=7.4$) solution, the probe **L** exhibited fluorescence-enhanced high selectivity and sensitivity detection of Zn^{2+} , the detection limit was $34.1 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$. In the range of $0\sim 3.0\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, the probe showed a good linear relationship to Zn^{2+} . The obvious color change can be observed with the naked eye under UV light and natural light, which can realize the visual detection of Zn^{2+} . The response mechanism of the probe to Zn^{2+} was studied by Job's plot, ESI-MS and density functional theory (DFT) theoretical calculation. The novel probe reported in this paper can serve as a convenient tool for the analytical determination of Zn^{2+} .

Keywords tetraphenylethylene; aggregation-induced emission (AIE); fluorescent probe; zinc ions

* Corresponding author. E-mail: akuzjd@aku.edu.cn

Received July 3, 2022; revised August 1, 2022; published online September 1, 2022.

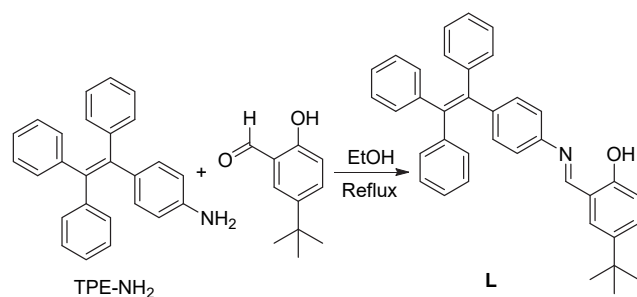
Project supported by the Shaanxi Provincial Technology Innovation Guidance Special Fund (No. 2022QFY09-09), the Shaanxi Province Key Research Program (No. 2020GY-246), the Natural Science Foundation of Shaanxi Province (No. S2018-JC-QN-0631), the Special Scientific Research Project of Shaanxi Provincial Department of Education (Nos. 17JK0017, 20JK0473), the Key Laboratory of Se-Enriched Products Development and Quality Control, Ministry of Agriculture (No. Se-2020C04), the National Undergraduate Training Program for Innovation and Entrepreneurship (No. S202111397012) and the Shaanxi Provincial Innovation Experiment Program for University Students (No. S202111397039).

陕西省技术创新引导专项基金(No. 2022QFY09-09)、陕西省重点研发计划(No. 2020GY-246)、陕西省自然科学基金(No. S2018-JC-QN-0631)、陕西省教育厅专项科研计划(Nos. 17JK0017, 20JK0473)、农业农村部富硒产品开发国家地方联合工程实验室开放课题(No. Se-2020C04)、国家级大学生创新创业训练计划(No. S202111397012)和陕西省大学生创新创业训练计划(No. S202111397039)资助项目。

锌是人体内位列第二的过渡金属元素(仅次于铁), 其在有氧运动、基因表达和细胞代谢等方面具有重要作用^[1]. 人体内 Zn(II) 的紊乱会增加神经方面疾病的风险, 如阿尔茨海默症、癫痫和脑缺血等疾病^[2-4]. 因此, 开发用于检测生物和环境样品中 Zn^{2+} 的方法显得非常重要^[5]. 然而, 因为 d^{10} 电子构型特征导致 Zn^{2+} 对光谱和磁场的灵敏性不如 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} . 与原子吸收光谱(AAS)、原子发射光谱(AES)、质谱(MS)和电感耦合等离子体(ICP)等方法比较, 荧光探针技术由于其灵敏度高, 稳定性好和可以原位检测等特点^[6-7], 已广泛用于生物体内和环境中 Zn^{2+} 检测^[8]. Cd 和 Zn 处于同一主族, 具有相似的化学性质, Cd^{2+} 容易干扰 Zn^{2+} 荧光检测. 因此, 精准设计合成 Zn^{2+} 荧光传感器仍具有挑战性. 到目前为止, 一系列 Zn^{2+} 荧光探针被报道, 荧光基团有罗丹明、1,8-萘酰胺、荧光素和氟硼吡咯等, 识别基团有二-2-吡啶甲胺、喹啉和联吡啶等^[9-13]. 自唐本忠课题组在 2001 年报道聚集诱导发光(AIE)以来^[14], 基于 AIE 效应的荧光传感器被广泛报道, AIE 荧光基团具有高荧光发射效率, 其对周围环境的细微变化具有高灵敏性. 然而, 具有 AIE 效应的 Zn^{2+} 荧光传感器的报道还比较少^[15-18], 已经报道的一些 AIE 效应的 Zn^{2+} 荧光传感器存在合成困难或专一性较差等问题.

在众多聚集诱导效应荧光分子中, 四苯乙烯(TPE)及其衍生物由于良好的 AIE 发光效应、合成方便和易于功能化修饰, 在过去十几年时间里引起了广泛关注^[19]. 近年来, 基于 TPE 的荧光传感器被广泛研究, 并且表现出了良好的光学和检测性能. Stang 等^[20-21]报道了一种基于 TPE 结构的有机 Pt(II)金属环状化合物, 可以用于识别硝基芳烃. 唐本忠等^[22]构建了一种基于三联吡啶取代的 TPE 结构 Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 的荧光传感器. 杨杨等^[23]报道了一种四苯乙烯取代的罗丹明结构, 可以用于 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 的检测. 2021 年, 张明明等^[24]报道了基于 4-吡啶基四苯乙烯发光 Pt 金属笼. 这些金属笼在溶液中具有荧光发射并且它们的荧光量子产率在固态时显著增加. 总之, 开发新的 TPE 取代的荧光探针用于环境和生物体内物质的检测具有重要研究意义.

基于以上原因, 设计合成了一种新型 5-叔丁基-2-羟基苯衍生的 AIE 荧光探针分子, 合成路线如 Scheme 1 所示. 其能够快速、灵敏检测 Zn^{2+} , 检测限为 $34.1 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在 $0 \sim 3.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, 探针对 Zn^{2+} 表现出良好的线性关系. 游离的探针 L 表现出弱的荧光, 当溶液中存在 Zn^{2+} 时, 探针荧光发射显著增强, 可以通过肉眼观察(在 365 nm 紫外灯下, 溶液颜色从蓝色变为黄色). 其检测机理通过 Job's plot, ESI-MS 和 DFT 理论分析.



图式 1 探针 L 的合成路线
Scheme 1 Synthetic route of probe L

1 结果与讨论

探针 L 的合成路线如 Scheme 1 所示, 化合物 TPE-NH₂ 根据已报道文献方法合成^[25]. 探针 L 采用 TPE-NH₂ 和 5-叔丁基-2-羟基苯甲醛在温和条件下一步合成, 其化学结构通过 ¹H NMR, ¹³C NMR 和高分辨质谱(HRMS)表征.

1.1 聚集诱导发光(AIE)

荧光探针 L 在各种溶剂中表现出良好的溶解性, 如 CH₃OH, THF 和 CH₂Cl₂, 但在水中表现出微溶. 如图 1 所示, 在 560 nm 波长处, 探针 L 在纯的 THF 溶液中几乎没有荧光, 当 H₂O 的体积分数达到 60% 时明显增强, 其最大发射波长在 560 nm, 荧光强度达到 1049 nm. 随着水的体积分数增加, 探针溶液出现浑浊, 荧光强度也持续增强. 当水的体积分数达到 90% 时, 荧光强度达到最大值(2058). 然而, 当水的体积分数高于 90% 后, 探针的荧光强度出现下降, 可能因为探针在水溶液中形成的聚集体形态发生了变化. 该试验结果说明探针 L 具有经典的聚集诱导效应, 其 AIE 效应可能是由于分子内旋转受限引起.

1.2 探针 L 的荧光性能研究

该研究选择乙醇/磷酸盐(PBS) ($V:V=7:3$) 体系作为荧光检测体系. 为了评估探针 L 对 18 种金属离子的识别能力, 荧光探针 L 在乙醇/磷酸盐(PBS) ($V:V=7:3$, pH=7.4) 混合溶液中分别存在各种金属离子的情况下进行测定, 金属离子(5 倍)如 Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Mn^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} 和 Zn^{2+} . 探针 L 在 450~600 nm 范围内表现出弱的荧光[在乙醇/磷酸盐(PBS) ($V:V=7:3$, pH=7.4) 中量子产率 $\Phi_L=0.09$]. 在 Zn^{2+} 存在的条件下, 激发波长为 400 nm, 探针的荧光发射表现出显著增强, 并伴随蓝移(在乙醇/磷酸盐(PBS) ($V:V=7:3$, pH=7.4) 中量子产率: $\Phi_{L-Zn}=0.16$)(图 2). 在可见光下, 当 Zn^{2+} 存在时, 溶液颜色由无色变为黄色, 在 365 nm

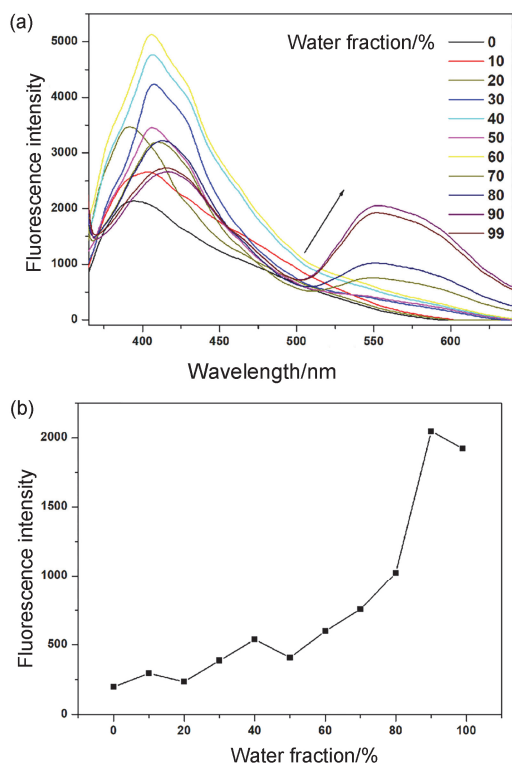


图1 (a) **L** 在不同水分比例的 THF/H₂O ($10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 中的荧光发射光谱(激发波长为 400 nm)以及(b) **L** 在 THF/H₂O 中荧光强度变化趋势图

Figure 1 (a) Fluorescence emission spectra of **L** in THF/H₂O with different water fractions ($10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) (excitation wavelength is 400 nm), and (b) plot of emission intensities of **L** in THF/H₂O versus water contents

紫外灯下, 溶液的颜色由蓝色变为黄色, 可以实现对 Zn^{2+} 的可视化选择性检测(图 2, 插图, 图 S5a, 5b). 其他金属离子几乎未引起荧光强度和溶液颜色的变化. 通过紫外光谱 UV-vis 研究发现, 当 Zn^{2+} 存在时, 探针 **L** 的在 368 nm 处的吸收峰出现下降(图 3). 该研究结果说明探针 **L** 能够有效的选择性荧光检测 Zn^{2+} .

1.3 干扰试验

为了研究其它金属离子对探针 **L** 检测 Zn^{2+} 的影响, 通过干扰试验进行确定. 通过在 $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的探针 **L** 溶液中分别加入 5 equiv. 的不同金属离子后, 加入 5 equiv. 的 Zn^{2+} , 试验结果如图 4 所示. 在探针溶液体系中加入其它金属离子后, 探针 **L** 的荧光强度在 542 nm 处无明显变化, 随后加入 Zn^{2+} , 都发生显著荧光增强. 该试验结果说明该探针 **L** 对 Zn^{2+} 具有较好的专一选择性检测能力.

1.4 滴定实验

探针 **L** 检测 Zn^{2+} 的灵敏性通过荧光滴定实验研究, 其荧光强度和 Zn^{2+} 浓度之间的关系被分析. 探针 **L** 溶液

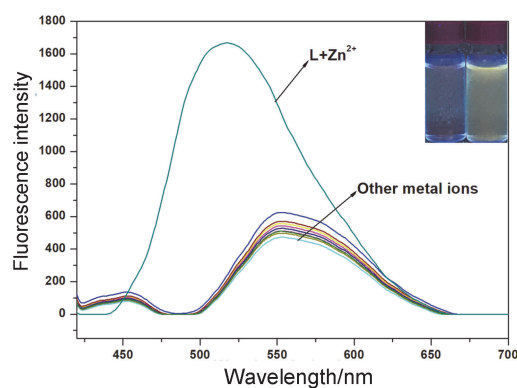


图2 探针 **L** ($10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 与不同金属离子作用的荧光发射光谱

Figure 2 Fluorescence emission spectra of the fluorescence probe **L** ($10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) interacting with different metal ions
Insert: photograph of **L** and **L** + Zn^{2+} under a 365 nm UV lamp

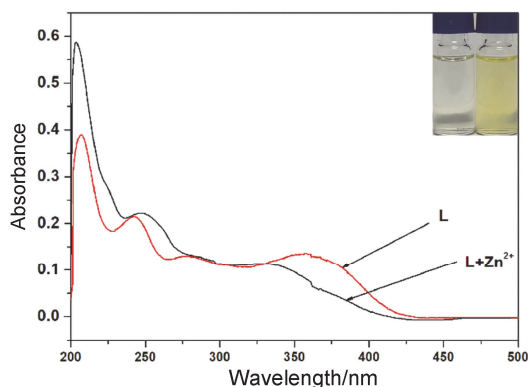


图3 探针 **L** ($10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 **L** + Zn^{2+} ($10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 在乙醇/磷酸盐(PBS) ($V:V=7:3$, $\text{pH}=7.4$) 混合溶液中的紫外光谱

Figure 3 UV-vis absorption spectra of **L** ($10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) and **L** + Zn^{2+} ($10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) in methanol solutions
Insert: photograph of **L** and **L** + Zn^{2+} under visible light

中加入不同浓度的 Zn^{2+} , 其浓度从 0 到 3.0 equiv. 增加, 如图 5(a) 所示. 随着 Zn^{2+} 浓度的增加, 探针 **L** 的荧光强度在 543 nm 处荧光强度逐渐增加, 而且发生了 24 nm 的蓝移. 研究发现, 在 $0\sim 3.0\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Zn^{2+} 浓度范围内, 探针 **L** 在 543 nm 处的荧光发射强度对 Zn^{2+} 浓度有良好的线性关系 ($R^2=0.9964$), 其线性回归方程为 $y=413.68x+508.36$, 如图 5(b) 所示. 根据检测限的计算公式: $\text{DL}=3\delta/k$ (δ : 探针 **L** 荧光强度的标准偏差, k : 荧光滴定过程中探针 **L** 荧光强度与 Zn^{2+} 浓度做线形图的斜率), 计算得出探针 **L** 对 Zn^{2+} 的检测限为 $34.1 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$. 该试验结果说明探针 **L** 对 Zn^{2+} 具有较高的灵敏度.

1.5 探针 **L** 对 Zn^{2+} 的络合比

为了确定探针 **L** 对 Zn^{2+} 的结合比, 在乙醇/磷酸盐(PBS) ($V:V=7:3$, $\text{pH}=7.4$) 溶液中采用 Job's plot 方法

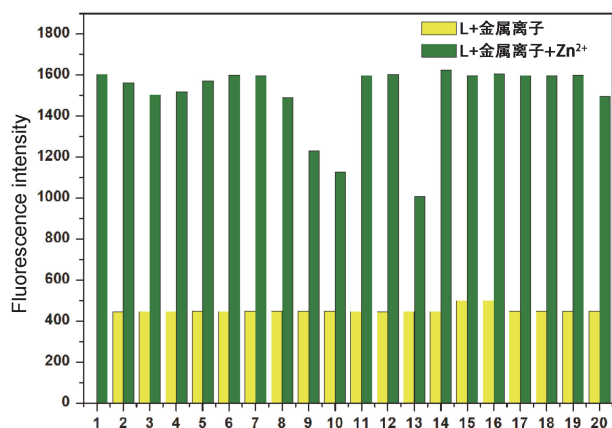


图4 在其它金属离子存在下在探针 **L** 乙醇/磷酸盐(PBS) ($V:V=7:3$, $\text{pH}=7.4$) 混合溶液中加入 Zn^{2+} 前后在 548 nm 处的荧光强度的变化

Figure 4 Emission intensity changes of **L** ($10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) in EtOH/PBS ($V:V=7:3$, $\text{pH}=7.4$) solution with Zn^{2+} ($50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) and other cations ($50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

1: Zn^{2+} ; 2: $\text{Na}^{+}+\text{Zn}^{2+}$; 3: $\text{K}^{+}+\text{Zn}^{2+}$; 4: $\text{Ag}^{+}+\text{Zn}^{2+}$; 5: $\text{Mg}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$; 6: $\text{Al}^{3+}+\text{Zn}^{2+}$; 7: $\text{Cr}^{3+}+\text{Zn}^{2+}$; 8: $\text{Mn}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$; 9: $\text{Fe}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$; 10: $\text{Fe}^{3+}+\text{Zn}^{2+}$; 11: $\text{Co}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$; 12: $\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$; 13: $\text{Cu}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$; 14: $\text{Ca}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$; 15: $\text{Cd}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$; 16: $\text{Ba}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$; 17: $\text{Hg}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$; 18: $\text{Pb}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$

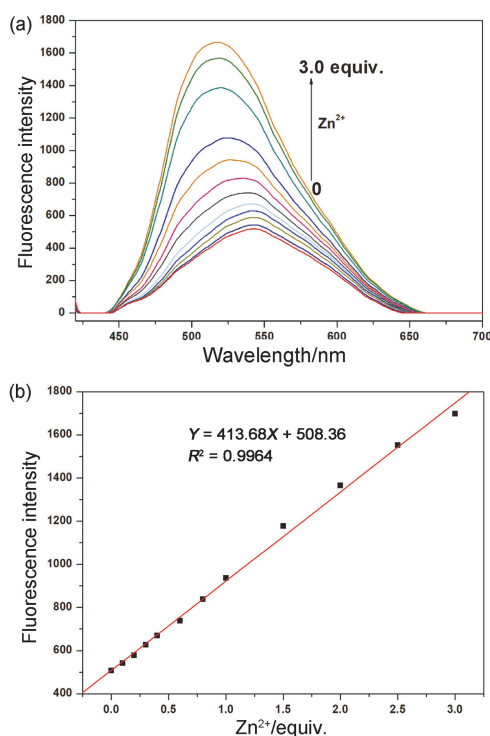


图5 (a) 探针 **L** ($10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 在乙醇/磷酸盐(PBS) ($V:V=7:3$, $\text{pH}=7.4$) 对不同浓度的 Zn^{2+} (0~3.0 equiv.) 的荧光光谱图, 以及(b) 探针 **L** ($10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 在 548 nm 处荧光强度对不同 Zn^{2+} 浓度的线性图(0~3.0 equiv.)

Figure 5 (a) Fluorescence probe spectra of $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ **L** in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{PBS}$ ($V:V=7:3$, $\text{pH}=7.4$) solution in the presence of Zn^{2+} , and (b) the fluorescence intensity at 548 nm of probe **L** ($10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) upon addition of different concentrations of Zn^{2+} (0~3.0 equiv.)

进行研究. 探针 **L** 与 Zn^{2+} 的总浓度保持在 $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 探针与 Zn^{2+} 的浓度比分别为: 0:10, 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:6, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1 和 10:0 的溶液. 在发射波长为 548 nm 处, 当 Zn^{2+} 的摩尔比为 0.298 时, 其荧光发射强度达到最大, 如图 6 所示. 该试验结果说明探针 **L** 与 Zn^{2+} 的结合比为 2:1, 形成稳定的配合物. ESI-MS 用于研究探针 **L** 和 Zn^{2+} 的络合物. 在 m/z 1169.057 处出现峰, 可以确定为 $[\text{2L}+\text{Zn}+\text{NO}_3]^+$ (图 S4), 再次验证了其结合比为 2:1. 因此, 探针可能的检测机理如 Scheme 2 所示, 当 Zn^{2+} 存在时, 探针 **L** 和 Zn^{2+} 之间存在螯合荧光增强(chelation-enhanced fluorescence, CHEF)效应, 光诱导电子转移(photoinduced electron transfer, PET)效应被中断, 探针 **L** 的荧光被增强^[26]. 此外, 苯酚的 OH 基团和相邻的 $\text{CH}=\text{N}$ 组合在一起导致激发态分子内质子转移(excited-state intramolecular proton transfer, ESIPT)过程, Zn^{2+} 配位后, ESIPT 过程被抑制, 产生荧光响应^[27].

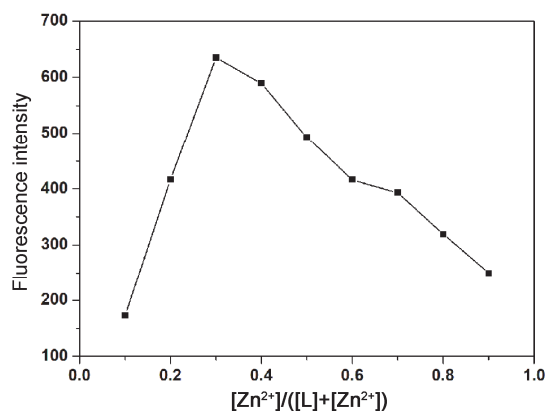
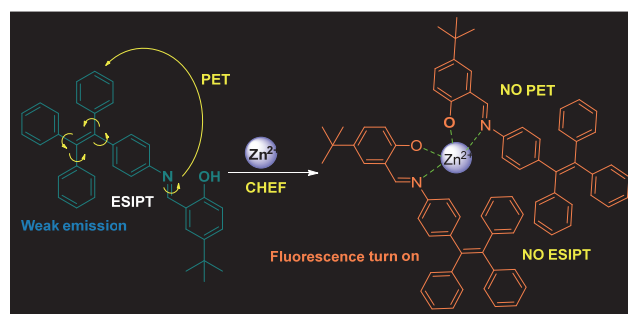


图6 探针 **L** 和 Zn^{2+} 的 Job's plot 曲线图

Figure 6 Job's plot of **L** and Zn^{2+}



图式2 探针 **L** 识别 Zn^{2+} 的荧光增强机理

Scheme 2 Fluorescence enhancement mechanism for **L** to recognize Zn^{2+}

L 和 **L**- Zn^{2+} 的能量优化轨道通过高斯 09 B3LYP/6-31G(d, p) 进行计算. 如图 7 所示, 探针 **L** 的羟基 O 原子和 N 原子与 Zn^{2+} 配位. 通过计算发现, **L**- Zn^{2+} 化合物的 HOMO 和 LUMO 的轨道能量差为 2.95 eV, 其值低于化

合物 **L** 的能量差(3.67 eV). 研究结果表明, 探针分子和 Zn^{2+} 之间形成配位键. 探针分子识别基团的空腔与 Zn^{2+} 刚好匹配, 导致分子聚集, 从而实现 Zn^{2+} 选择性荧光响应.

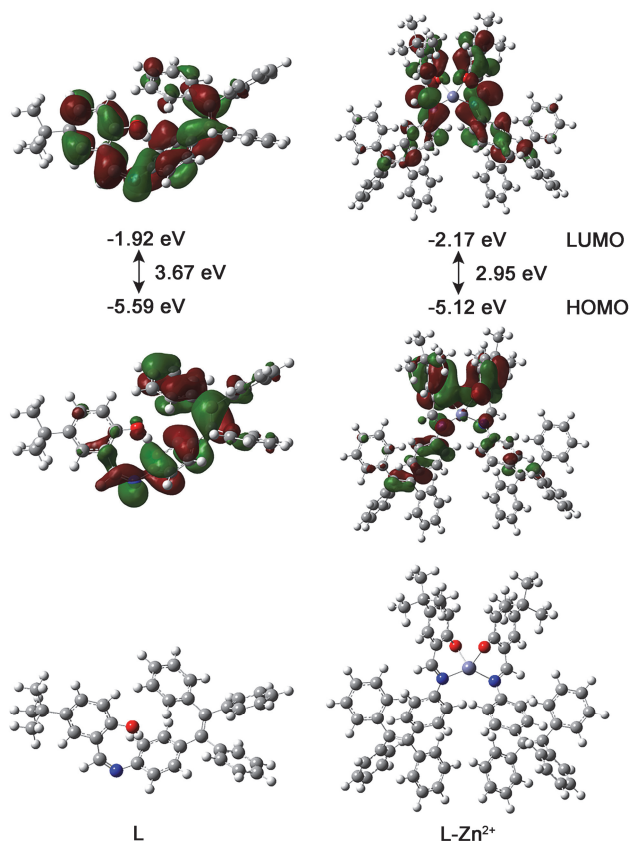


图7 DFT理论计算的 **L** 和 **L-Zn²⁺** 的 HOMO/LUMO 能量轨道

Figure 7 Optimized structures and HOMO/LUMO of **L** and complex **L-Zn²⁺** by DFT calculation

1.6 形貌成像研究

探针 **L** 和 **L-Zn²⁺** 配合物通过扫描电镜(SEM)研究其形貌成像, 其结果如图 8 所示. 通过形貌观察发现纯的探针 **L** 呈无规则的碎片形状(图 8a, c). 然而, 当探针 **L** 的溶液加入 2 equiv. 的 ZnCl_2 , 得到的配合物 **L-Zn²⁺** 呈现出圆球状或链球状结构(图 8b, d). 探针 **L** 和配合物 **L-Zn²⁺** 形貌明显的变化说明 Zn^{2+} 的配位对探针 **L** 性能产生了较大的影响.

2 结论

设计合成了一种新型的 5-叔丁基-2-羟基苯衍生 AIE 效应 Zn^{2+} 荧光探针 **L**. 探针 **L** 在乙醇/磷酸盐(PBS) ($V:V=7:3$, $\text{pH}=7.4$) 溶液中对 Zn^{2+} 表现出高的选择性和灵敏性, 其它金属离子没有干扰. 在 365 nm 紫外灯下颜色从浅蓝色变为黄色, 可见光下, 溶液颜色有无色

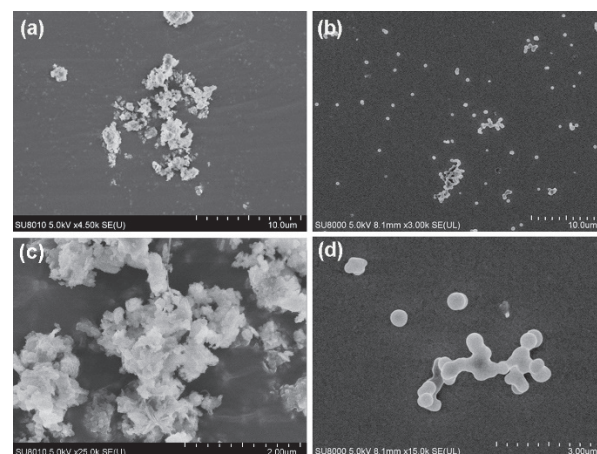


图8 (a, c) **L** 及 (b, d) **L** 与 Zn^{2+} 形成的配合物的 SEM 图像
Figure 8 SEM images of (a, c) **L** and (b, d) their complex with ZnCl_2 .

变为浅黄色. 因此, 探针 **L** 可以实现可视化检测 Zn^{2+} , 其检测限为 $34.1 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$. 探针 **L** 对 Zn^{2+} 检测的机理为 PET 效应、CHEF 效应和 ESIPT 效应. 通过 ESI-MS, Job's plot 和 DFT 研究发现, 探针与 Zn^{2+} 形成了 2:1 的配合物. 因此, 荧光探针 **L** 可以作为选择性荧光检测 Zn^{2+} 的工具.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

核磁共振 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 由美国 Bruker AVANCE III-400 Hz 测定, TMS 作为内标, $\text{DMSO}-d_6$ 作为溶剂; 高分辨质谱由美国 Bruker micrOTOF-Q-II 测定; 紫外光谱由岛津 UV-1700 紫外分光光度计测定; 荧光光谱由 Hitachi F-4500 荧光光谱测定, 采用 1 cm 比色皿. 熔点由北京泰克仪器有限公司 X-4 显微熔点仪测定. 所有试剂来自于市售分析纯或化学纯, 无需进一步纯化, 在分析实验的过程中, 采样二次蒸馏水.

3.2 化合物的合成和结构表征

在 50 mL 圆底烧瓶中加入 1-(4-氨基苯)-1,2,2-三苯乙烯(0.1 g, 0.29 mmol)和 5-叔丁基-2-羟基苯甲醛(0.048 g, 0.29 mmol), 溶解于 10 mL 干燥的乙醇中回流 4 h. 反应完后冷却, 减压浓缩得到黄色浑浊液体. 过滤, 用冰冻乙醇洗 3 次, 在无水甲醇中重结晶得到 (*E*)-4-叔丁基-6-(((4-1,2,2-三苯基乙烯基)苯基)亚氨基)甲基苯酚(**L**), 产率为 92%. 黄色针状固体, m.p. $157 \sim 159^\circ\text{C}$; ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz) δ : 12.80 (s, 1H), 8.92 (s, 1H), 7.63 (d, $J=2.8$ Hz, 1H), 7.46 (s, 1H), 7.44 (s, 1H), 7.24~7.09 (m, 10H), 7.02 (d, $J=8.6$ Hz, 8H), 6.88 (d, $J=8.7$ Hz, 1H), 1.27 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 164.2, 158.6, 146.7, 143.9, 132.4, 131.1, 129.3, 128.6,

127.4, 121.6, 119.1, 116.7, 34.3, 31.6; HR-ESI-MS calcd for $C_{37}H_{33}NO [M+H]^+$ 507.2562, found 508.2720.

3.3 溶液配制和光谱测试方法

化合物 **L** 用无水乙醇溶解, 配置成 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 作为储备溶液. 金属离子选择 Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Mn^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的硝酸盐作为金属离子来源, 用二次蒸馏水溶解, 配置成 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 作为储备溶液. 取 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 **L** 储备溶液分别稀释成水的体积分数为 0~90% 的乙醇/水混合溶液 ($10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 并测定其聚集诱导发光性能. 激发波长 (Ex) 为 400 nm, 发射波长 (Em) 为 500~700 nm. 在光谱测定阶段, 将探针溶液稀释成 $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶剂选择乙醇/磷酸盐 (PBS) ($V:V=7:3$) 混合溶液, pH 为 7.4, 每次测样取 3 mL 置于 1 cm 比色皿进行测定, 所有光谱测定试验在常温常压下进行.

References

- [1] Maret, W. *Adv. Nutr.* **2013**, 4, 82.
- [2] Xu, H.; Zhu, C.; Chen, Y.; Bai, Y.; Han, Z.; Yao, S.; Jiao, Y.; Yuan, H.; He, W.; Guo, Z. *Chem. Sci.* **2020**, 11, 11037.
- [3] Plum, L. M.; Rink, L.; Haase, H. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2010**, 7, 1342.
- [4] Merriman, C.; Huang, Q.; Rutter, G. A.; Fu, D. *J. Biol. Chem.* **2016**, 29, 26950.
- [5] Carter, K. P.; Young, A. M.; Palmer, A. E. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 4564.
- [6] Zhang, J.; Yan, Z.; Wang, S.; She, M.; Zhang, Z.; Cai, W.; Liu, P.; Li, J. *Dyes Pigm.* **2018**, 150, 112.
- [7] Zhang, J.; Zhan, Y.; Qi, Y.; Wang, R.; Meng, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, 40, 1847 (in Chinese). (张继东, 詹妍, 齐怡, 王瑞鹏, 孟莉, 有机化学, **2020**, 40, 1847.)
- [8] Wu, D.; Sedgwick, A. C.; Gunnlaugsson, T.; Akkaya, E. U.; Yoon, J.; James, T. D. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 710.
- [9] Nie, J.; Li, N.; Ni, Z.; Zhao, Y.; Zhang, L. *Tetrahedron Lett.* **2017**, 58, 1980.
- [10] Pan, S.; Tang, H.; Song, Z.; Li, J.; Guo, Y. *Chin. J. Chem.* **2017**, 35, 1263.
- [11] Cao, J.; Zhao, C.; Wang, X.; Zhang, Y.; Zhu, W. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9897.
- [12] Rai, A.; Singh, A. K.; Sonkar, A. K.; Tripathi, K.; Mishra, L. *Spectrochim. Acta, Part A* **2019**, 216, 1.
- [13] Burdette, S. C.; Walkup, G. K.; Spingler, B.; Tsien, R. Y.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7831.
- [14] Luo, J.; Xie, Z.; Lam, J. W.; Cheng, L.; Chen, H.; Qiu, C.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2001**, 18, 1740.
- [15] Tang, A.; Yin, Y.; Chen, Z.; Fan, C.; Liu, G.; Pu, S. *Tetrahedron* **2019**, 75, 130489.
- [16] He, X.; Wang, X.; Zhang, L.; Fang, G.; Liu, J.; Wang, S. *Sens. Actuators, B Chem.* **2018**, 271, 289.
- [17] Sun, H.; Jiang, Y.; Nie, J.; Wei, J.; Miao, B.; Zhao, Y.; Ni, Z. *Mater. Chem. Front.* **2021**, 5, 347.
- [18] Jiang, S.; Chen, S.; Wang, Z.; Guo, H.; Yang, F. *Sens. Actuators, B Chem.* **2020**, 308, 127734.
- [19] Li, Z.; Huo, Y.; Yang, X.; Ji, S. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, 36, 2317 (in Chinese). (李宗植, 霍延平, 阳香华, 籍少敏, 有机化学, **2016**, 36, 2317.)
- [20] Zhou, Z.; Yan, X.; Saha, M. L.; Zhang, M.; Wang, M.; Li, X.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 13131.
- [21] Yan, X.; Wang, H.; Hauke, C. E.; Cook, T. R.; Wang, M.; Saha, M. L.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 15276.
- [22] Hong, Y.; Chen, S.; Leung, C. W. T.; Lam, J. W. Y.; Liu, J.; Tseng, N. W.; Tang, B. Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 3, 3411.
- [23] Yang, Y.; Gao, C. Y.; Zhang, N.; Dong, D. *Sens. Actuators, B Chem.* **2016**, 222, 741.
- [24] Mu, C.; Zhang, Z.; Hou, Y.; Liu, H.; Ma, L.; Li, X.; Zhang, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 133, 12401.
- [25] Wang, L.; Li, Y.; You, X.; Xu, K.; Feng, Q.; Wang, J.; Hou, H.; Liu, Y.; Li, K. *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 65.
- [26] Jia, J.; Zhao, H. *Org. Electron.* **2019**, 73, 55.
- [27] Sedgwick, A. C.; Wu, L.; Han, H. H.; Bull, S. D.; He, X. P.; James, T. D.; Yoon, J.; Sessler, J. L.; Tang, B. Z.; Tian, H. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 8842.

(Li, L.)